

PLASTICIZED POLYLACTIC ACID AND ITS MOLDED ITEM

Publication number: JP8199052 (A)
Publication date: 1996-08-06
Inventor(s): MATSUI MASAO; INOKAWA YASUSHI +
Applicant(s): SHIMADZU CORP +
Classification:
- International: C08J5/00; C08KG3/06; C08K5/06; C08L67/00; C08L67/04;
C08L101/16; C08J5/00; C08G6 3/00; C08K5/00; C08L67/00;
C08L101/00; (IPC1-7): C08L67/04; C08G63/06; C08J5/00;
C08K5/06

Also published as:
JP3391133 (B2)

- European:
Application number: JP19950011724 19950127
Priority number(s): JP19950011724 19950127

Abstract of JP 8199052 (A)

PURPOSE: To obtain a novel improved biodegradable poly lactic acid compsn. which is excellent in softness, flexibility, clarity, and gloss without serious detriment to the crystallinity and heat resistance and hardly exhibits the surface staining due to the exudation of a plasticizer. CONSTITUTION: A polylactic acid copolymer is mixed with a plasticizer in a wt. ratio of (99:1)-(50:50). The copolymer is formed by the copolymer of 99-50wt. % polylactic acid with 1-50wt. % polyalkylene ether having a mol. wt. of 2,000 or higher. The plasticizer mainly comprises a polyalkylene ether (e.g. polyethylene glycol, polypropylene glycol, polybutylene ether, or their mixture) having a mol. wt. of 2,000 or higher.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-199052

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 67/04
C 0 8 G 63/06
C 0 8 J 5/00
C 0 8 K 5/06

識別記号 K J U
府内整理番号 N L P
F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平7-11724
(22)出願日 平成7年(1995)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(71)出願人 000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(72)発明者 松井 雅男
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内
(72)発明者 猪川 脩史
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所三条工場内
(74)代理人 弁理士 西岡 義明

(54)【発明の名称】 可塑化されたポリ乳酸及びその成型品

(57)【要約】

【目的】 結晶性や耐熱性が過度に損なわることなく、優れた柔軟性、可撓性、透明性、光沢を有し、しかも可塑剤の浸出による表面汚れの少ない改良された新しいポリ乳酸組成物を提供する。

【構成】 ポリ乳酸(A)と、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテル(B)とが、重量比(A/B)99/1～50/50で共重合された共重合ポリ乳酸(C)の中に、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテル、例えばポリエチレンジコール、ポリプロピレンジコール、ポリブチレンエーテルおよびそれらの共重合物を主成分とする可塑剤(D)を、重量比(D/C)1/99～50/50の範囲で混合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸(A)と、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテル(B)とが重量比(A/B)99/1~50/50で共重合された共重合ポリ乳酸(C)の中に、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテルを主成分とする可塑剤(D)が、重量比(D/C)1/99~50/50の範囲で混合されていることを特徴とする、可塑化されたポリ乳酸組成物。

【請求項2】 ポリアルキレンエーテルが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテル及びその共重合体の群より選ばれた1種又は2種以上のものである請求項1記載の組成物

【請求項3】 請求項1~2記載の組成物よりも繊維、編物、織物、不織布、フェルト、紙、網、ロープ、フィルム、シート、板、チューブ、棒、容器、各種部品及びその他の成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、可塑化された生分解性ポリエステル組成物及びその成型品に関する。

【0002】

【從来の技術】 生分解性又は自然環境下で分解するポリマーが、環境保護の見地から注目されている。特にポリ乳酸は、農産物を原料とするため資源的にも有利で、更に溶融成型性や耐熱性に優るために最も期待されている。しかしポリ乳酸ホモポリマー(未変性品)は、結晶性が高いために、硬くもろく、成型品が破損しやすいという問題点がある。また用途によっては、高い柔軟性が求められる。このため、從来から第3成分を共重合したり、混合して柔軟性の強化や、もろさの改善が図られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし共重合法では結晶性の低下に伴う融点、耐熱性的低下という課題が生じる。他方可塑剤の混合法では、可塑剤と母体であるポリ乳酸との親和性が低いため、可塑剤が表面に浸み出で表面を汚したり、又成型品の透明性や光沢が損なわれるという課題がある。

【0004】 本発明の目的は、結晶性や耐熱性が過度に損なわることなく、優れた柔軟性、可撓性、透明性、光沢を有し、しかも可塑剤の浸出による表面汚れの少ない改良された新しいポリ乳酸組成物とその応用製品を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的は、ポリ乳酸(A)と、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテル(B)とが、重量比(A/B)99/1~50/50で共重合された共重合ポリ乳酸(C)の中に、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテルを主成分とする可塑剤(D)を、重量比(D/C)1/99~50/50の範囲で混合

することによって達成される。

【0006】 ここでポリ乳酸とは、ポリL-乳酸ホモポリマー、ポリD-乳酸ホモポリマー及びポリL/D-乳酸共重合物を言う。ポリL/D-乳酸共重合物は、共重合によって結晶性を低下させる目的で製造されることが多い、共重合比率は任意であるが、結晶性と耐熱性を保つ目的には、D体比率は7%以下及び93%以上の範囲が好ましく、特に5%以下及び95%以上の範囲が良く用いられる。

【0007】 本発明組成物の母体(マトリクス)ポリマーである共重合ポリ乳酸(C)の主成分は乳酸である。すなわち、共重合ポリ乳酸(C)の構成成分中の乳酸由来成分は、50~99%であり、好ましくは60~98%、特に70~97%のものが最も多く用いられる。

【0008】 本発明組成物の母体ポリマーである共重合ポリ乳酸(C)の第2成分(B)は、分子量2,000以上のポリアルキレンエーテルである。ポリアルキレンエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテル、それらの共重合物などが最も有用である。ポリアルキレンエーテルの分子量は2,000以上である必要があり、特に3,000~100,000程度のものが好ましい。分子量が小さすぎると共重合物の分子量を大きくするのが困難となり、大きすぎる

20 共重合の操作が困難になるからである。

【0009】 共重合成分として用いるポリアルキレンエーテルは、分子量や種類の異なるものを2種以上混用してもよく、1種のみ用いてよい。混用すると、結晶性が低下し、共重合物の可塑効果が高くなる。共重合ポリアルキレンエーテル、例えばポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのランダム又はブロック共重合体を用いても、同様に可塑効果が高い。

【0010】 共重合ポリ乳酸(C)中のポリアルキレンエーテルの共重合比率は、1~50%であるが、特に2~40%が好ましく、3~30%が最もよく用いられる。ポリアルキレンエーテルの共重合比率が高いほど可塑剤(D)との親和性が高く、またポリマー自体の柔軟性や耐衝撃性が高くなる傾向があるが、他方耐熱性や耐久性が低下する傾向も認められ、目的、用途に応じて比率を選べばよい。

【0011】 本発明組成物の母体ポリマーである共重合ポリ乳酸(C)は、主成分である乳酸、第2成分であるポリアルキレンエーテルの他に、第3成分として少量の(例えば30%以下、特に20%以下の)エチル結合形成成分を含んでよい。このような第3成分の例としては、ヒドロキシピルカルボン酸、グリコール酸などのヒドロキシアルカルボン酸、カブロラクトンやバレロラクトンなどのラクトン類、コハク酸、アビニン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などのジカルボン酸、エチレングリコール、ブタジオール、50 ヘキサンジオールなどのジオール類、末端封鎖剤として

の炭素数2～20のモノカルボン酸又は／及びモノアルコールなどがあげられる。

【0012】例えば、分子量5,000程度以下の、比較的分子量の小さいポリアルキレンエーテル（ジオール）を共重合しようとすると、共重合物の分子量が上りにくく傾向がある。しかし例えば、前もって分子量の小さいポリアルキレンエーテル（ジオール）とアジビン酸やテレフタル酸などのジカルボン酸とを縮合（エステル結合形成）させて分子量を10,000～100,000程度まで高めておけば、乳酸成分と共に重合して、容易に高分子量の共重合物が得られる。

【0013】可塑剤（D）の主成分はポリアルキレンエーテルである。すなわち可塑剤（D）の構成成分中のポリアルキレンエーテルの重量比率は50～100%であり、多くの場合60～99%が好ましく用いられる。例えば分子量2,000のポリエチレングリコールの両末端の水酸基をステアリン酸でエステル化（封鎖）したもののポリエチレンエーテルセグメントの重量比率は約78%であり、同様に酢酸で封鎖したもののポリエチレンエーテルセグメントの比率は95%である。

【0014】可塑剤（D）としては、未変性のポリアルキレンエーテルも使用可能であるが、末端（水酸基、カルボキシ基など）を封鎖し安定化したものがより好ましい。通常、ポリアルキレンエーテルの末端官能基は水酸基の場合が多いが、これはモノカルボン酸、モノカルボン酸塩化物、モノカルボン酸無水物、モノイソシアネート化合物などを反応させて封鎖出来る。封鎖用化合物は、アルキル基、アルキルアリル基、アリル基その他の基を持つものを用いることが出来るが、可塑効果や、難燃性、撥水性などの効果を持つ高級アルキル基やアルキルアリル基を持つものが好ましく、特に炭素数8～20のアルキル基をもつものが好ましい。

【0015】可塑剤を構成するポリアルキレンエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンエーテル及びそれらの共重合物が好ましく用いられる。可塑剤の分子量は特に限定されないが、混合操作の容易性の見地からは、分子量2,000～30,000程度、特に分子量5,000～200,000のものが好ましい。

【0016】一般に、ポリアルキレンエーテルは酸化や分解され易い傾向がある。このため、ポリアルキレンエーテルに対して、例えばヒンダートフェノールなどの酸化防止剤や紫外線吸収剤を例えば0.01～5%、特に0.05～2%程度混合することが望ましい。

【0017】可塑剤（D）の組成物中の混合率は、1～50%であるが、2～40%が好ましく用いられ、3～30%が最もよく用いられる。一般に混合率が大きいほど可塑効果が高く、柔軟性が増大し、耐熱性が低下する。混合率は用途や目的によって選べばよい。共重合ポリ乳酸（C）中のポリアルキレンエーテルも可塑効果が

あるから、組成物全体の中の共重合成分（B）と可塑剤（D）中のポリアルキレンエーテル成分の重量分率の合計は2～70%、多くの場合5～50%、最も多くの場合8～40%が好ましい。

【0018】本発明組成物の特長は、母体ポリマー（C）の共重合成分（B）と可塑剤（D）との親和性（混和性、相溶性）が高いことである。両者の親和性が高いほど、柔軟性、可撓性、耐衝撃性、透明性、光沢などに優れた成型品が得られる。両者の親和性は、母体ポリマー（C）と可塑剤（D）が共にポリアルキレンエーテル成分を持つことに由来する。この親和性は、両者が近似性の極めて高い構成成分を有すると更に高くなり、同一の構成成分を持つ場合には最も高い。従って、両者が同一のポリアルキレンエーテルを構成成分として共有することが最も好ましい。勿論、同一とは同一構成単位（アルキレンエーテル）を持つことであり、重合度は同一でなくても良い。

【0019】可塑剤（D）は、多くの場合、母体である共重合ポリ乳酸（B）の重合後、混合される。共重合ポリ乳酸（B）の重合原料や重合工程中に混合することも不可能ではないが、エステル交換反応により母体ポリマーと共重合したり、可塑剤が分解するのを防ぎ、所望の混合率と可塑効果を正確に実現するには、母体ポリマーの重合後、成型前又は成型工程で混合することが好ましい。

【0020】混合方法は任意であるが、溶融状態や溶液で機械的攪拌や静止混合器で混合してもよく、粉末状や粒子状で混合して溶融又は溶解してもよい。本発明の組成物は、母体ポリマー（C）と可塑剤との親和性が高く、容易に均一に混合することが出来る。

【0021】本発明組成物中には、主成分である共重合ポリ乳酸（C）と可塑剤（D）の他に、副次的に他の成分を添加してもよい。副次的添加剤の例としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、着色材、各種無機粒子、各種フィラーラー、撥水剤、親水剤、離型剤、可塑剤、生理活性剤、防腐剤その他類似のものがあげられる。

【0022】

【作用】本発明によれば、母体ポリマー（C）の共重合成分（B）と可塑剤（D）の親和性（混和性、相溶性）が高いために、柔軟性、可撓性、耐衝撃性、透明性、光沢などに優れた成型品が得られる。

【0023】

【実施例】以下の実施例で、%は特記しない限りすべて重量分率で示す。ポリ乳酸及び共重合ポリ乳酸の分子量は、試料のクロロホルム0.1%、溶液のG P C分析で分子量500以下を除く高分子物の分散の重量平均値である。

【0024】【実施例1】光学純度9.9%以上のラクチドに対し、直径0.05μmの酸化チタン（結晶核剤）0.0

5
 5. オクチル酸綴 0.03%、共重合成分として両末端が水酸基で分子量 20,000 のポリエチレングリコール 6% を混合し、2 本のスクリュウが互いに噛み合う 2 軸連続混合送液機で、室素雰囲気中 180°C、平均 30 分間反応（予備重合）させて平均分子量約 10,000 とした後、更に重合触媒オクチル酸錫を 0.1% 添加し、互いに噛み合うスクリュウ群と、互いに噛み合う長円形（2 フライト型）の攪拌素子群からなる 2 軸連続混練機を用い、190°C で 15 分間重合し、最終ペント孔より水分率 1.0 ppm 以下の溶融した可塑剤を供給し、更にケニックス社スダティックミキサー 60 素子を組込んだ円筒を通して混合後、口金より押出し、水で冷却、固化、切断してチップ C 1 を得た。可塑剤は、両末端をステアリン酸で封鎖した分子量 20,000 のポリエチレングリコールで、ヒンダートフェノール系酸化防止剤チバガイギー社イルガノックス 1010 を 1%、トリエチレングリコール（固相開始剤）1% を混合したものである。

【0025】チップ C 1 を 120°C、室素中で 12 時間熱処理し、更に 160°C で 48 時間熱処理（固相重合）してチップ C 2 を得た。チップ C 2 の平均分子量は 163,000、残存モノマー（ラクチド）量は 20.2% であった。

【0026】チップ C 2 を用い、210°C で射出成型して、V 字型ノッチのついた衝撃試験片を作成した。同じくチップ C 2 をスクリュウ押出機で 210°C で溶融し、T 型口金のスリットより押出し、冷却固化後 90°C で縦方向に 3.3 倍、横方向に 2.8 倍延伸して、厚さ 5.0 μm のフィルムを得た。

*

* 【0027】チップ C 2 と同様にして、但し共重合成分であるポリエチレングリコール及び可塑剤も加えず得たポリ L- 乳酸ホモポリマー（未変性品）をチップ C 3 とする。なお、チップ C 3 には可塑剤は添加しなかったが、固相重合開始剤トリエチレングリコールは、ポリマーに対し 0.05% 添加した。チップ C 3 の平均分子量は 155,000 であり、これを用いてチップ C 2 と同様に衝撃試験片及びフィルムを作成した。

10 【0028】チップ C 2 と同様にして、但し共重合成分であるポリエチレングリコールは加えず、可塑剤は加えず得たものをチップ C 4 とする。チップ C 4 の重合度は 153,000 で、これを用いて同様に衝撃試験片及びフィルムを作成した。

【0029】チップ C 2 と同様にして、但し可塑剤を用いないでチップ C 5 を得た。チップ C 5 の平均分子量は 151,000 で、同様に衝撃試験片とフィルムを作成した。

【0030】チップ C 2 と同様にして、但し可塑剤としてジオクチルフタレートを用いてチップ C 6 を得た。チップ C 6 の平均分子量は 151,000 であり、同様に試験片とフィルムを作成した。

【0031】チップ C 2 ~ C 6 から得た各衝撃試験片を用い、衝撃強度を測定し、また各フィルムの透明性を肉眼判定した。その結果を表 1 に示す。表 1 に見るよう、本発明組成物の衝撃強度及びフィルムの透明性は、共に比較例よりも優れている。

【表 1】

使用チップ	衝撃強度 (kg·cm/cm)	フィルム透明度	備考
C 2	4.6	◎最良	本発明
C 3	2.2	○良	比較例
C 4	2.7	△やや不良	比較例
C 5	2.8	○良	比較例
C 6	3.6	△やや不良	比較例

【実施例 2】実施例 1 のチップ C 2 と同様にして、但しポリ乳酸への共重合成分（B）として、分子量 3,000 のポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮合物で分子量約 22,000、両末端が水酸基のものを用い、可塑剤として同じく分子量 3,000 のポリエチレングリコールとテレフタル酸の縮合物で分子量約 22,000、両末端がステアリン酸で封鎖されたものを 5% 添加したものをチップ C 6 とする。チップ C 6 の平均分子量は 161,000 で、それから作成した試験片の衝撃強度は 4.6 kg·cm/cm、フィルムの透明度もチップ C 2 から得たフィルムと同程度で優れていた。

【0032】

【発明の効果】本発明によって、可塑剤と母体（マトリクス）ポリマーとの親和性の極めて高い組合せが容易に

40 実現可能となり、柔軟性、透明性、光沢などに優れるポリ乳酸成型品が得られる。更に、可塑剤と母体ポリマーとの親和性が高いために、成型品の加熱などによる可塑剤の表面浸出による汚れその他のトラブルも改善される。更に、可塑剤の構成成分であるポリアルキレンエーテルとして、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はそれらの共重合体を用いた場合、成型品に耐電性（帯電防止性）が付与され、静電気発生によるトラブルの防止に有効である。特に組成物中の上記ポリアルキレンエーテルの重量分率が 5% 以上でこの制電効果が優れ、7% 以上で最も優れる。

【0033】また、高級アルキル基（炭素数 8 以上、特に 10 ~ 20）を有する可塑剤を応用すれば、成型品の撥水性が高まり、生分解性が低減し、分解速度をかなり

コントロールすることが出来る。同様に、可塑剤は離型剤としても作用し、成型工程の効率向上にも有用であり、同じく成型品の表面摩擦係数を低減する効果もあり、滑らかな製品が得られる。

【0034】本発明に従って、可塑剤の種類や添加率を大巾に変えることが出来、柔軟性、成型性、耐熱性など

を極めて広範に変えることが出来、変化に富む製品（成型品）を得ることが出来る。

【0035】本発明組成物が好適である成型品の例としては、織維、編物、縫物、不織布、紙、網、ロープ、フィルム、シート、板、棒、各種容器、チューブ、各種部品、その他各種の成型品があげられる。